

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 834 987**

(51) Int. Cl.:

C08G 65/30 (2006.01)
C07C 41/34 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.12.2014 PCT/EP2014/077949**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **25.06.2015 WO15091471**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.12.2014 E 14812257 (5)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **23.08.2023 EP 3083757**

(54) Título: **Procedimiento para el procesamiento de polioles de poliéster alcalinos**

(30) Prioridad:

18.12.2013 EP 13198081

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente modificada:
09.04.2024

(73) Titular/es:

**COVESTRO INTELLECTUAL PROPERTY GMBH & CO. KG (100.0%)
Kaiser-Wilhelm-Allee 60
51373 Leverkusen, DE**

(72) Inventor/es:

**LORENZ, KLAUS y
MÁRQUEZ BENITEZ, MARCO ANTONIO**

(74) Agente/Representante:

GONZÁLEZ PESES, Gustavo Adolfo

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para el procesamiento de polioles de poliéster alcalinos

La presente invención se refiere a un procedimiento sencillo para la preparación de polioles mediante la adición catalizada por una base de óxidos de alquíleno (epóxidos) así como, dado el caso, comónómeros adicionales a compuestos iniciadores con átomos de hidrógeno activos de Zerewitinoff así como a un procedimiento para el procesamiento de polioles brutos alcalinos.

Los polioles adecuados para la producción de materiales de poliuretano tales como espumas blandas o rígidas o materiales sólidos tales como elastómeros se obtienen generalmente por polimerización de óxidos de alquíleno adecuados en compuestos iniciadores polifuncionales, es decir, que contienen varios átomos de hidrógeno activos de Zerewitinoff. Para llevar a cabo estas reacciones de polimerización, desde hace mucho tiempo se conoce los más diversos procedimientos, que se completan de manera complementaria parcialmente: Por una parte, la adición catalizada por una base de óxidos de alquíleno a compuestos iniciadores con átomos de hidrógeno activos de Zerewitinoff es de importancia industrial; por otra parte, los compuestos de cianuro de metal doble ("catalizadores DMC") se usan frecuentemente para llevar a cabo esta reacción. Con la utilización de catalizadores DMC altamente activos, que están descritos, por ejemplo, en los documentos US-A 5 470 813, EP-A 700 949, EP-A 743 093, EP-A

10 761 708, WO 97/40086, WO 98/16310 y WO 00/47649, es posible la producción de poliol de poliéster con concentraciones de catalizador muy bajas (25 ppm o menos), de manera que ya no se requiere una separación del catalizador del producto acabado. Sin embargo, estos catalizadores no son adecuados para la preparación de polioles de cadena corta o de polioles con un alto contenido en unidades de oxietileno, en particular aquellos con bloques terminales ricos en unidades de oxietileno.

15 Los catalizadores básicos conocidos desde hace mucho tiempo, por ejemplo, aquellos a base de hidróxidos de metales alcalinos, permiten la preparación sin problemas de polioles de cadena corta y/o polioles con un alto contenido en unidades de oxietileno; el catalizador debe eliminarse entonces del polímero bruto alcalino por lo general por medio de una etapa de procesamiento separada. La adición catalizada con ácidos (de Lewis) de óxidos de alquíleno a compuestos iniciadores adecuados es de menor importancia.

20 La adición catalizada por una base de óxidos de alquíleno, tales como, por ejemplo, óxido de etileno u óxido de propileno, se realiza en compuestos iniciadores con átomos de hidrógeno activos de Zerewitinoff, como ya se ha mencionado, en presencia de hidróxidos de metales alcalinos, pero también pueden utilizarse hidruros de metales alcalinos, carboxilatos de metales alcalinos o aminas terciarias tales como, por ejemplo, N,N-dimetilbencilamina o N,N-dimetilaminoetanol o aminas aromáticas, por ejemplo, del tipo imidazol o sus derivados. En el caso de reacciones de adición de óxido de alquíleno catalizadas por aminas, puede prescindirse de un procesamiento adicional, siempre que la presencia de las aminas en estos polioles no perjudique la posterior producción de materiales de poliuretano. Sin embargo, la catálisis de amina solo permite la preparación de polioles con pesos equivalentes relativamente bajos, véase para ello, por ejemplo, Ionescu y col. en "Advances in Urethane Science & Technology", 1998, 14, páginas 151-218.

25 Después de la adición realizada de óxidos de alquíleno aplicando catalizadores básicos, tales como, por ejemplo, hidróxidos de metales alcalinos, hidruros de metales alcalinos o carboxilatos de metales alcalinos, deben desactivarse los centros activos de polimerización en las cadenas de poliéster. Para ello, son posibles distintas maneras de proceder. Por ejemplo, puede neutralizarse con ácidos minerales diluidos tales como ácido sulfúrico o ácido fosfórico o con ácidos (hidroxi)carboxílicos. Dado el caso, a la etapa de neutralización real puede estar antepuesta una etapa de hidrólisis. La fuerza de la segunda fase de disociación del ácido sulfúrico es suficiente para protonar los hidróxidos de metales alcalinos que se producen por hidrólisis de los grupos alcoholato activos, de manera que pueden neutralizarse 2 moles de grupos alcoholato por mol de ácido sulfúrico utilizado. Por el contrario, el ácido fosfórico debe utilizarse de forma equimolar respecto a la cantidad de grupos alcoholato que van a neutralizarse.

30 35 40 45 50 En muchos casos, las aplicaciones posteriores de poliuretano no toleran el contenido de sal disuelta (por ejemplo, después de la neutralización con ácidos hidroxicarboxílicos) o el aspecto óptico de los polioles turbios que contienen la sal no disuelta obtenidos después de la neutralización con ácidos minerales inorgánicos se perciben como una desventaja de calidad. Por consiguiente, las sales resultantes deben separarse por lo general. Los procesos de destilación y de filtración que pueden llevarse a cabo de forma especialmente económica a tal fin frecuentemente no son fácilmente reproducibles, es decir, las sales a veces se presentan con una calidad difícil de filtrar, lo cual puede ocasionar procesos de filtración y de recristalización repetidos y que requieren mucho tiempo.

Especialmente para el caso de la neutralización de polioles brutos alcalinos con ácidos inorgánicos, en particular ácido fosfórico, se desarrollaron procedimientos que tienen como finalidad una formación reproducible de la sal en una calidad fácilmente filtrable. Por ejemplo, De Lucas y col. en *Organic Process Research & Development* 1999, 3, páginas 166 - 171 se ocupan del caso de neutralización con ácido fosfórico con los parámetros velocidad de agitación, relación ácido de neutralización/hidróxido de metal alcalino (el denominado "grado de neutralización"), relación agua/poliol y velocidad de evaporación del agua. En el documento EP 1292631 se optimiza la cantidad de agua utilizada durante la neutralización para evitar las aglomeraciones de sal en el interior de la caldera de neutralización y, con ello, mantener buenos valores de transferencia de calor incluso durante duraciones de campaña más largas.

En esta solicitud de patente, se indican en el ejemplo 2 tiempos de mezcla por agitación de 75 minutos de duración después de agregar el ácido al poliol bruto alcalino; sin embargo, no se hace una declaración sobre el "tiempo de puesta en contacto" del ácido y el poliol alcalino, es decir, durante el período de tiempo desde el comienzo hasta la finalización de la adición completa del ácido al poliol bruto. Con una finalidad comparable, se añaden compuestos que contienen nitrógeno protonables o protonados como coadyuvantes de cristalización a polioles de poliéter neutralizados antes de la destilación del agua en el documento DE 10250429. En el documento EP 1517941 se consigue una mejor formación de cristales y, por lo tanto, un comportamiento de filtración mejorado mediante la adición de compuestos alcalinos durante la destilación del poliol de poliéter neutralizado. Según la enseñanza del documento WO 9947582, los poliéteres de bajo olor se obtienen por neutralización excesiva de poliéteres brutos alcalinos en presencia de agua de hidrólisis, seguido de la neutralización del exceso de ácido con base después de un cierto tiempo de mezcla por agitación. En esta solicitud también se indican "tiempos de contacto" de 10 min hasta 5 h (página 5, líneas 9 - 11, ejemplos 1 y 2). Sin embargo, estos "tiempos de contacto" deben entenderse en el mejor de los casos como la suma de un "tiempo de puesta en contacto" de ácido y poliol alcalino y un tiempo de mezcla por agitación posterior. Tampoco se hace una declaración específica sobre el período de tiempo desde el comienzo hasta la finalización de la adición completa del ácido al poliol bruto. Según la enseñanza del documento WO 2010145899, por medio de una determinada combinación de grado de neutralización y contenido de agua antes de la filtración se facilita la separación de sales y el poliol de poliéter se obtiene de manera sencilla con el contenido de ácido especificado. Se obtienen resultados de filtración reproducibles y poliéteres de bajo olor según la enseñanza del documento US 4507475 por medio de la neutralización del poliol bruto con ácido fosfórico en presencia de pequeñas cantidades de agua, la adición de adsorbentes y separación de sales antes de la separación por destilación del agua. Un procedimiento adicional para el procesamiento de poliéteres alcalinos está revelado en el documento WO-A-01/8805.

Sin embargo, ante el trasfondo del estado de la técnica, se ha demostrado que todavía existe una necesidad de optimización con respecto a un procedimiento sencillo y reproducible para el procesamiento de polioles brutos alcalinos, en particular en cuanto a obtener productos libres de turbidez con un bajo contenido en sal residual y evitar filtraciones prolongadas y, dado el caso, que se repitan múltiples veces.

Por eso, el objetivo de la presente invención era encontrar un procedimiento de procesamiento sencillo para polioles preparados bajo catálisis básica, que no presenta las desventajas de los procedimientos del estado de la técnica. La finalidad de la invención eran en particular un bajo contenido de sal residual y un bajo contenido de base total de los polioles obtenidos. Aparte de eso, deberían conseguirse los tiempos de filtración más cortos posibles durante la separación de las sales de neutralización. Los polioles con bajos contenidos de base total pueden utilizarse ampliamente tanto en aplicaciones de "un solo uso" ("one shot") como de prepolímeros.

El objetivo pudo resolverse mediante un procedimiento para la preparación de polioles que contienen unidades de oxialquíleno, que comprende las siguientes etapas:

(a) adición de un compuesto de óxido de alquileno a un compuesto iniciador con al menos un átomo de hidrógeno activo de Zerewitinoff en presencia de un catalizador básico, obteniéndose un poliol bruto alcalino,

(b) neutralización posterior del poliol bruto alcalino al poner en contacto un ácido con el poliol bruto alcalino durante un período de tiempo t1,

(c) dado el caso, separación del agua,

(d) separación de las sales de neutralización formadas, caracterizadas porque, en la etapa (b) se mantiene un período de tiempo definido $t_1 \geq 5 \text{ min hasta } \leq 10 \text{ h}$ (tiempo de puesta en contacto) para poner en contacto el poliol bruto alcalino con la cantidad de ácido necesaria para la neutralización, en el que por puesta en contacto se entiende el aumento de la relación cuantitativa entre poliol crudo ácido y alcalino mientras se combinan los dos componentes hasta que se alcance la relación objetivo de ácido/poliol crudo, y en el que se usa ácido fosfórico o ácido fosfórico y ácido sulfúrico como ácido.

En el sentido de esta solicitud, se entenderá por "puesta en contacto" el aumento de la relación de cantidad entre ácido y poliol bruto alcalino durante la combinación de los dos componentes hasta que se ha alcanzado la relación objetivo de ácido/poliol bruto. En el caso más sencillo, esta es, por ejemplo, la fase durante la cual se añade el ácido de neutralización al poliol bruto alcalino. El tiempo de puesta en contacto debe entenderse como ya se ha descrito anteriormente.

El procedimiento de acuerdo con la invención posibilita una preparación sencilla de polioles, con resultados de filtración reproduciblemente buenos en el procesamiento.

Por eso, una forma de realización de la invención también es un procedimiento para el procesamiento de polioles brutos alcalinos, que se han preparado por medio de (a) adición de un compuesto de óxido de alquileno a un compuesto iniciador con al menos un átomo de hidrógeno activo de Zerewitinoff en presencia de un catalizador básico, que comprende las etapas:

(b) neutralización del poliol bruto alcalino al poner en contacto un ácido con el poliol bruto alcalino durante un período de tiempo t1,

(c) dado el caso, separación del agua,

(d) separación de las sales de neutralización formadas, caracterizadas porque, en la etapa (b) se mantiene un período de tiempo definido $t_1 \geq 5$ min hasta ≤ 10 h para poner en contacto el poliol bruto alcalino con la cantidad de ácido necesaria para la neutralización, en el que por puesta en contacto se entiende un aumento de la relación cuantitativa entre poliol bruto ácido y alcalino durante la combinación de los dos componentes hasta alcanzar la relación objetivo ácido/poliol bruto, y en el que se usa ácido fosfórico o ácido fosfórico y ácido sulfúrico como ácido.

Sorprendentemente, según esta manera de proceder se obtienen productos con valores de turbidez bajos y una alcalinidad residual muy baja (contenido de base total) y un contenido de sal residual bajo. Debe designarse como extremadamente sorprendente que, manteniendo un tiempo de puesta en contacto definido de un ácido de neutralización con un poliol bruto alcalino, por una parte, se obtengan productos con mayor pureza y, por otra parte, se consiga un procesamiento sencillo con tiempos de filtración cortos. El procedimiento es aplicable a polioles de cadena larga y corta, pudiendo variarse asimismo la estructura de las cadenas de poliéster, es decir, la composición de la mezcla de óxido de alquíleno utilizada durante la preparación de los polioles. El procedimiento de acuerdo con la invención es particularmente adecuado para la preparación de polioles que contienen más del 5 % en peso de unidades de oxietileno, con respecto a la masa de todos los elementos constituyentes monoméricos. En particular, el procedimiento de acuerdo con la invención es adecuado para la preparación de polioles que contienen más del 5 % en peso de unidades de oxietileno, con respecto a la masa de todos los elementos constituyentes monoméricos, en el que las unidades de oxietileno están dispuestas en bloques, por ejemplo, como bloque final que consta exclusivamente de unidades de oxietileno. Por "masa de todos los elementos constituyentes monoméricos" debe entenderse como la masa total del poliol menos la masa del compuesto o compuestos iniciador(es) que contiene(n) átomos de hidrógeno activos de Zerewitinoff.

El uso de la palabra *uno* en relación con las cantidades contables, sólo debe entenderse en este sentido y en lo sucesivo entonces como numeral si esto se deduce del contexto (por ejemplo, a través de la expresión "*exactamente uno*"). De lo contrario, términos como "un óxido de alquíleno", "un compuesto iniciador" o "un ácido", etc. siempre comprenden también aquellas formas de realización en las que se utilizan dos o más óxidos de alquíleno, dos o más compuestos iniciadores, dos o más ácidos, etc., posiblemente también como mezclas.

La invención se explica en detalle a continuación. A este respecto, se pueden combinar entre sí de manera discrecional diferentes formas de realización, siempre que el experto no vea claramente lo contrario por el contexto.

En el sentido de la invención, por polioles, siempre que se especifique explícitamente, deben entenderse tanto polioles de poliéster como polioles de poliéteréster.

En el sentido de la invención, por compuestos iniciadores se entienden compuestos que presentan al menos un átomo de hidrógeno activo de Zerewitinoff. El hidrógeno unido a N, O o S se denomina como hidrógeno activo de Zerewitinoff (o como "hidrógeno activo") cuando proporciona metano por reacción con yoduro de metilmagnesio según un procedimiento descubierto por Zerewitinoff. Ejemplos típicos de compuestos con hidrógeno activo de Zerewitinoff son compuestos que contienen grupos carboxilo, hidroxilo, amino, imino o tiol como grupos funcionales.

De acuerdo con la invención, por un poliol bruto alcalino se entiende un producto de adición de óxido de alquíleno alcalino, que se obtiene mediante la adición catalizada por una base de óxidos de alquíleno y, dado el caso, comonómeros adicionales a compuestos iniciadores con átomos de hidrógeno activos de Zerewitinoff, antes de someterlo a etapas de procesamiento adicionales.

Los polioles brutos alcalinos que pueden procesarse ventajosamente según el procedimiento de acuerdo con la invención son en particular aquellos que se producen durante la adición catalizada por hidróxido de metal alcalino, hidruro de metal alcalino, alcoholato de metal alcalino o carboxilato de metal alcalino de óxidos de alquíleno y, dado el caso, comonómeros adicionales a compuestos iniciadores con al menos un átomo de hidrógeno activo de Zerewitinoff.

Los compuestos iniciadores adecuados con átomos de hidrógeno activos de Zerewitinoff presentan generalmente funcionalidades de 1 a 8, pero en determinados casos también funcionalidades de hasta 35. Sus masas molares ascienden generalmente de 17 g/mol a 1200 g/mol, preferentemente de 32 a 1200 g/mol, de manera especialmente preferente de 62 a 1200 g/mol. Además de los iniciadores hidroxifuncionales, también pueden utilizarse iniciadores con otras funcionalidades, tales como, por ejemplo, iniciadores aminofuncionales. Ejemplos de compuestos iniciadores hidroxifuncionales son metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol y monooles alifáticos superiores, en particular alcoholes grasos, fenol, fenoles sustituidos con alquilo, propilenglicol, etilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, hexanodiol, pentanodiol, 3-metil-1,5-pantanodiol, 1,12-dodecanodiol, agua, glicerol, trimetilolpropano, trietanolamina, pentaeritritol, sorbitol, sacarosa, hidroquinona, pirocatecol, resorcinol, bisfenol F, bisfenol A, 1,3,5-trihidroxibenceno, condensados que contienen grupos metilol de formaldehído y fenol o melamina o urea, así como bases de Mannich. Preferentemente, en el procedimiento de acuerdo con la invención se utilizan glicerol y propilenglicol como compuestos iniciadores. También pueden utilizarse compuestos iniciadores altamente funcionales a base de productos de hidrólisis de almidón hidrogenados. Estos están descritos, por ejemplo, en el documento EP-A 1 525 244. Ejemplos de compuestos iniciadores que contienen grupos amino son amoniaco,

etanolamina, dietanolamina, isopropanolamina, diisopropanolamina, etilendiamina, hexametilendiamina, anilina, los isómeros de toluidina, los isómeros del diaminotolueno, los isómeros de diaminodifenilmetano, así como los productos de núcleo superior que se producen durante la condensación de anilina con formaldehído para formar diaminodifenilmetano. Además, como compuestos iniciadores también pueden utilizarse productos de apertura de anillo de anhídridos de ácido carboxílico cíclicos y polioles. Ejemplos son productos de apertura de anillo de anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido succínico, anhídrido de ácido maleico, por una parte, y etilenglicol, dietilenglicol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, hexanodiol, pentanodiol, 3-metil-1,5-pantanodiol, 1,12-dodecanodiol, glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol o sorbitol, por otra parte. Dichos productos de apertura de anillo también pueden producirse *in situ* directamente antes del inicio de la reacción de adición de óxido de alquieno en el reactor de polymerización. Además, también es posible utilizar ácidos carboxílicos mono- o polifuncionales directamente como compuestos iniciadores. Naturalmente, también pueden utilizarse mezclas de diferentes compuestos iniciadores.

Los óxidos de alquieno adecuados para el procedimiento de acuerdo con la invención son, además del óxido de etileno, por ejemplo, óxido de propileno, óxido de 1-buteno, óxido de 2,3-buteno, óxido de 2-metil-1,2-propeno (óxido de isobuteno), óxido de 1-penteno, óxido de 2,3-penteno, óxido de 2-metil-1,2-buteno, óxido de 3-metil-1,2-buteno, óxido de 1-hexeno, óxido de 2,3-hexeno, óxido de 3,4-hexeno, óxido de 2-metil-1,2-penteno, óxido de 4-metil-1,2-penteno, óxido de 2-ethyl-1,2-buteno, óxido de 1-hepteno, óxido de 1-octeno, óxido de 1-noneno, óxido de 1-decen, óxido de 1-undeceno, óxido de 1-dodeceno, óxido de 4-metil-1,2-penteno, monóxido de butadieno, monóxido de isopreno, óxido de ciclopenteno, óxido de ciclohexeno, óxido de ciclohepteno, óxido de cicloocteno, óxido de estireno, óxido de metilestireno y óxido de pineno. Preferentemente, en el procedimiento de acuerdo con la invención se utilizan óxido de etileno (EO) y/u óxido de propileno (PO). De manera especialmente preferente, la relación de óxido de etileno y óxido de propileno asciende, con respecto a la cantidad dosificada de óxido de alquieno, a entre el 5 % en peso de óxido de etileno/95 % en peso de óxido de propileno y el 80 % en peso de óxido de etileno/20 % en peso de óxido de propileno. De manera muy especialmente preferente, la relación de óxido de etileno y óxido de propileno asciende, con respecto a la cantidad dosificada de óxido de alquieno, a entre el 10 % en peso de óxido de etileno/90 % en peso de óxido de propileno y el 75 % en peso de óxido de etileno/25 % en peso de óxido de propileno. Además, adicionalmente a los óxidos de alquieno, también pueden utilizarse otros comonómeros, que se dosifican individualmente o en mezcla con los óxidos de alquieno. Los diversos óxidos de alquieno y, dado el caso, los otros comonómeros pueden dosificarse en mezcla o en bloques. El óxido de etileno puede dosificarse, por ejemplo, en mezcla con los otros óxidos de alquieno o en bloques como bloque inicial, central o final. En este sentido, debe destacarse particularmente la utilización de óxido de etileno como bloque puro o la utilización de bloques con un alto contenido de óxido de etileno además de aquellos de óxidos de alquieno superiores, tales como, por ejemplo, óxido de propileno, puesto que con ello no solo se pueden obtener materiales de poliuretano con mayor hidrofilia sino, siempre que el óxido de etileno se haya dosificado como bloque final, también polioles de poliéster con un mayor porcentaje de grupos terminales hidroxilo primarios, que otorgan al poliol de poliéster una mayor reactividad frente a isocianatos, lo cual puede resultar ventajoso para algunas aplicaciones, por ejemplo, para aplicaciones de espuma conformada en frío. Pueden efectuarse cambios en la composición del bloque durante la fase de dosificación de epoxi de forma discontinua o incluso de forma continua dentro de períodos cortos de dosificación.

En una forma de realización de la invención, como comonómeros se utilizan anhídridos de ácido dicarboxílico cíclicos, como se describe, por ejemplo, en los documentos US 4647595 o GB 1108013, o lactonas. Los polioles de poliéster que pueden obtenerse así pueden someterse al procedimiento de acuerdo con la invención en principio de la misma manera que los polioles de poliéster que constan puramente de unidades de oxialquieno. Cuando se procesan polioles que contienen grupos éster, sin embargo, se da preferencia a las variantes del procedimiento en las cuales se evita un contacto prolongado entre el poliol alcalino y el agua.

En el procedimiento de acuerdo con la invención se utilizan catalizadores básicos. Los catalizadores básicos adecuados son, por ejemplo, hidruros de metales alcalinos, carboxilatos de metales alcalinos (por ejemplo, aquellos de ácidos carboxílicos monofuncionales), hidróxidos de metales alcalinos o alcoxilatos de metales alcalinos, por ejemplo, de alcoholes monofuncionales. De manera especialmente preferente, en el procedimiento de acuerdo con la invención, como catalizadores básicos se utilizan hidróxidos de metales alcalinos (tales como, por ejemplo, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio o hidróxido de cesio) o alcoxilatos de metales alcalinos de alcoholes mono- o polifuncionales. Como estos últimos también pueden utilizarse productos de adición de óxido de alquieno de compuestos iniciadores que contienen átomos de hidrógeno activos de Zerewitinoff con contenidos de alcoxilato del 0,05 al 50 % de equivalencia ("alcoxilatos poliméricos"). Por el contenido de alcoxilato del catalizador debe entenderse el porcentaje de átomos de hidrógeno activos de Zerewitinoff eliminado por una base AOH (A = metal alcalino) por desprotonación en todos los átomos de hidrógeno activos de Zerewitinoff que estaban originalmente presentes en el producto de adición de óxido de alquieno del catalizador. La cantidad utilizada de alcoxilato de metal alcalino polimérico depende, por supuesto, de la concentración de catalizador pretendida para la cantidad de producto final, expresado como concentración de AOH. De manera muy especialmente preferente, en el procedimiento de acuerdo con la invención se utilizan hidróxidos de metales alcalinos, en particular hidróxido de potasio. Los catalizadores básicos se utilizan generalmente en cantidades basadas en la masa de poliol bruto alcalino de 40 a 10 000 ppm, preferentemente de 200 a 10 000 ppm.

Los catalizadores básicos pueden añadirse a los compuestos iniciadores como sustancias puras (a menudo sólidos) o como soluciones acuosas altamente concentradas. Mediante una etapa de extracción antepuesta a la fase de dosificación de óxido de alquieno, el agua de la solución y el agua que se produce, por ejemplo, por la reacción de

los hidróxidos de metales alcalinos, que van a usarse de manera especialmente preferente, con los átomos de hidrógeno activos de Zerewitinoff en los compuestos iniciadores, pueden separarse dado el caso. Si se utilizan soluciones acuosas de compuestos iniciadores sólidos a temperatura ambiente en el caso de la catálisis con hidróxido de metal alcalino, de manera conveniente solo se lleva a cabo una etapa de extracción, así, por ejemplo, antes del inicio de la fase de adición de óxido de alquíleno real o, de manera menos preferente, después de la interrupción de una reacción de adición de óxido de alquíleno ya en curso.

Preferentemente, la reacción del al menos un compuesto iniciador con el o los óxido(s) de alquíleno se realiza a una temperatura de 70 a 170 °C, de manera especialmente preferente a una temperatura de 100 a 160 °C.

La temperatura de reacción puede variarse durante la fase de dosificación de óxido de alquíleno dentro de los límites descritos anteriormente: Para lograr un balance óptimo entre una alta conversión de óxido de alquíleno y una baja formación de subproductos cuando se usan compuestos iniciadores sensibles (tales como, por ejemplo, sacarosa), en primer lugar puede alcoxilarse a bajas temperaturas de reacción (por ejemplo, de 70 a 110 °C), y solamente con suficiente conversión de iniciador, por ejemplo, en cuanto al menos el 50 % en peso de los compuestos iniciadores utilizados hayan reaccionado con óxido de alquíleno en al menos un átomo de hidrógeno activo de Zerewitinoff, puede pasarse a temperaturas de reacción más altas (por ejemplo, de 110 a 130 °C). Las reacciones posteriores pueden llevarse a cabo asimismo a temperaturas más altas (es decir, después de que la temperatura se haya aumentado de 100 a 170 °C, preferentemente de 100 a 150 °C). Si se preparan polioles de poliéter de cadena larga, es decir, polioles de poliéter con masas molares equivalentes superiores a 500 Da, entonces se recomienda, cuando se logran masas molares equivalentes elevadas y cuando se dosifican bloques con alto contenido en unidades de oxipropileno, por ejemplo, en el caso de 500 Da o masas molares equivalentes superiores, restringir la temperatura de reacción a valores de 120 °C, preferentemente 110 °C o menos, para reducir reacciones secundarias del óxido de propileno, en particular su transposición en alcohol alílico a una proporción tolerable. Por masa molar equivalente debe entenderse la masa molar total promedio en número, dividida por el número de átomos de hidrógeno activo (funcionalidad), del material que contiene átomos de hidrógeno activo. La extensión de esta reacción secundaria aumenta naturalmente con el contenido de óxido de propileno en la mezcla de óxido de alquíleno dosificado; por eso, la restricción de la temperatura de reacción se vuelve más importante cuando el contenido de óxido de propileno en la mezcla de óxido de alquíleno dosificada supera valores del 30 % en peso, en particular cuando supera valores del 50 % en peso o incluso del 70 % en peso. La dosificación de bloques con altos contenidos de unidades de oxietileno o de bloques que constan puramente de unidades de oxietileno, así como las reacciones posteriores, pueden llevarse a cabo a su vez a temperaturas más altas (es decir, después de que la temperatura se haya aumentado de 120 a 170 °C, preferentemente de 120 a 150 °C).

La temperatura de la reacción de adición exotérmica de óxido de alquíleno debe mantenerse, dado el caso, al nivel deseado por enfriamiento. De acuerdo con el estado de la técnica para el diseño de reactores de polimerización para reacciones exotérmicas (por ejemplo, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, volumen B4, página 167 y siguientes, 5.^a edición, 1992), un enfriamiento de este tipo se realiza generalmente a través de la pared del reactor (por ejemplo, doble camisa, bobina de medio tubo), así como por medio de superficies de intercambiador de calor adicionales dispuestas internamente en el reactor y/o externamente en el circuito de bombeo, por ejemplo, en bobinas de enfriamiento, bujías de refrigeración, intercambiadores de calor de placas, de haz de tubos o de mezcladores. Estos deberían estar diseñados ventajosamente de manera que, incluso al comienzo de la fase de dosificación, es decir, a bajo nivel de llenado, y en presencia de un contenido de reactor heterogéneo (por ejemplo, cuando están presentes dispersiones sólidas) pueda enfriarse eficazmente.

Los índices de OH calculados de los polioles alcalinos que van a procesarse según el procedimiento de acuerdo con la invención presentan generalmente valores de 15 mg KOH/g a 1000 mg KOH/g, de manera especialmente preferente de 20 mg KOH/g a 500 mg KOH/g, de manera muy especialmente preferente de 25 mg KOH/g a 300 mg KOH/g.

De acuerdo con la ecuación (1), la masa molar equivalente está relacionada con el índice de OH que se puede determinar por titulación.

$$\text{Índice de OH [mg KOH/g]} = 56100 \text{ [mg KOH/mol]/masa molar equivalente [g/mol]} \quad (1)$$

Por lo tanto, el progreso de la reacción durante la conversión de los compuestos iniciadores con óxidos de alquíleno va acompañado de una disminución del índice de OH, de acuerdo con la relación dada en la ecuación (1).

En general, en todas las fases de reacción, mediante el diseño y la utilización de órganos agitadores comercialmente disponibles, deberá proporcionarse un buen entremezclado del contenido del reactor, siendo adecuados en este caso, en particular, agitadores dispuestos en una o varias fases o tipos de agitadores que actúan en una gran superficie por encima del nivel de llenado (véanse, por ejemplo, *Handbuch Apparate*; editorial Vulkan, Essen, 1.^a edición (1990), páginas 188 - 208). En este sentido, resulta particularmente relevante desde el punto de vista técnico una capacidad de mezcla específica de volumen introducida en promedio por todo el contenido del reactor, que se encuentra generalmente en el intervalo de 0,2 W/l a 5 W/l, con respecto al volumen del reactor, con entradas de potencia locales específicas de volumen correspondientemente más altas en el área de los órganos de agitación en sí y, dado el caso, a niveles de llenado más bajos. Para conseguir un efecto de agitación óptimo, en el reactor de acuerdo con el estado de la técnica general pueden disponerse combinaciones de placas de desviación (por ejemplo, placas de desviación

planas o tubulares) y serpentines refrigerantes (o bujías de refrigeración), que también pueden extenderse sobre el fondo del recipiente. La potencia de agitación de la unidad de mezclado también puede variarse dependiendo del nivel de llenado durante la fase de dosificación para garantizar una entrada de potencia especialmente alta en fases de reacción críticas. Por ejemplo, puede resultar ventajoso entremezclar de forma particularmente intensa dispersiones que contienen sólidos, que pueden estar presente al comienzo de la reacción con el uso (concomitante) de sacarosa, o masas fundidas de iniciador viscosas. Además, cuando se utilizan iniciadores sólidos, por medio de la elección de la unidad agitadora debe garantizarse una dispersión suficiente del sólido en la mezcla de reacción. En este caso, se utilizan preferentemente fases de agitación de fondo así como órganos agitadores adecuados especialmente para la suspensión. Aparte de eso, la geometría del agitador debería contribuir a disminuir la espumación de los productos de reacción. La espumación de las mezclas de reacción puede observarse, por ejemplo, después del final de la fase de dosificación y de reacción posterior cuando se eliminan óxidos de alquíleno residuales adicionalmente al vacío a presiones absolutas en el intervalo de 1 mbar a 500 mbar. Para tales casos, han resultado ser adecuados órganos agitadores que consiguen un entremezclado continuo de la superficie del líquido. Según el requisito, el árbol de agitación presenta un cojinete inferior y, dado el caso, cojinetes de apoyo adicionales en el recipiente. A este respecto, el accionamiento del árbol de agitación puede realizarse desde arriba o desde abajo (con disposición céntrica o excentrica del árbol).

Como alternativa, también es posible conseguir el entremezclado necesario exclusivamente por medio de un circuito de bombeo guiado a través de un intercambiador de calor o accionarlo adicionalmente a la unidad de agitación como componente de mezclado adicional, trasvasándose por bomba el contenido del reactor a demanda (típicamente de 1 a 50 veces por hora). La energía de mezcla específica introducida por medio de trasvase por bomba, por ejemplo, a través de un intercambiador de calor externo a través de este o, en caso de recirculación al reactor a través de una boquilla o inyector, se eleva asimismo a valores de 0,2 a 5 W/l en promedio, estando referido esto al volumen de líquido que se encuentra en el reactor y al circuito de bombeo al final de la fase de reacción. Por supuesto, también es posible conseguir el entremezclado necesario por medio de la combinación de una unidad de agitación con un circuito de bombeo guiado, por ejemplo, a través de uno o varios intercambiadores de calor (externos).

Los óxidos de alquíleno pueden alimentarse al reactor de diferentes maneras: es posible una dosificación en la fase gaseosa o directamente en la fase líquida, por ejemplo, a través de un tubo de inmersión o un anillo distribuidor que se encuentra en las proximidades de la base del reactor en una zona entremezclada adecuadamente. La dosificación continua del al menos un óxido de alquíleno se realiza de manera que no se superen los límites de presión de seguridad técnica. Por supuesto, estos se basan en las circunstancias de equipamiento presentes en el caso individual, realizándose el procedimiento generalmente en un intervalo de presión de 1 mbar a 10 bar, de manera especialmente preferente de 1 mbar a 4 bar. En particular, en la dosificación de mezclas de óxido de alquíleno que contienen óxido de etileno o un óxido de etileno puro, hay que fijarse ventajosamente en que se mantenga una presión parcial de gas inerte suficiente en el reactor durante la fase de arranque y de dosificación. Esto puede ajustarse, por ejemplo, por medio de gases nobles o nitrógeno. Cuando se dosifican en la fase líquida, las unidades de dosificación deberían estar diseñadas para que se vacíen automáticamente, por ejemplo, colocando los agujeros de dosificación en el lado inferior del anillo distribuidor. En general, por medio de medidas de equipamiento, por ejemplo, mediante el montaje de válvulas de retención, puede evitarse un reflujo del medio de reacción hacia las unidades de dosificación y los depósitos de educto. Si se dosifica una mezcla de óxido de alquíleno, los respectivos óxidos de alquíleno pueden alimentarse al reactor por separado o como mezcla. Puede conseguirse un premezclado de los óxidos de alquíleno entre sí, por ejemplo, mediante una unidad de mezclado ubicada en el tramo de dosificación común ("inline-blending" (mezclado en línea)). También se ha dado buen resultado dosificar los óxidos de alquíleno, individualmente o premezclados, en el lado de la presión de la bomba en un circuito de bombeo guiado, por ejemplo, a través de uno o varios intercambiadores de calor. Para el buen entremezclado con el medio de reacción, resulta ventajoso entonces integrar una unidad de mezclado de alto cizallamiento en el flujo de óxido de alquíleno/medio de reacción.

En general, los más variados tipos de reactores son adecuados para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención. Generalmente, se utilizan recipientes cilíndricos, que poseen una relación altura respecto a diámetro de 1:1 a 10:1. Por ejemplo, como fondos del reactor se consideran fondos esféricos, abovedados, planos o cónicos.

Tras finalizar la dosificación de epóxido o al cambiar la composición de la mezcla de óxido de alquíleno dosificada, pueden seguir las fases de reacción posterior, en las que reacciona el óxido de alquíleno residual. Se ha alcanzado el final de dicha fase de reacción posterior cuando no se puede detectar más ninguna caída de presión adicional en el tanque de reacción. Después de la fase de reacción (posterior), las trazas de óxidos de alquíleno sin reaccionar pueden eliminarse cuantitativamente al vacío a una presión absoluta de 1 mbar a 500 mbar o mediante extracción. Mediante extracción se eliminan constituyentes volátiles, tales como, por ejemplo, óxidos de alquíleno (residuales), con la introducción de gases inertes o vapor de agua en la fase líquida con un vacío aplicado al mismo tiempo, por ejemplo, haciendo pasar gas inerte a una presión absoluta de 5 mbar a 500 mbar. La eliminación de constituyentes volátiles, tales como, por ejemplo, óxidos de alquíleno sin reaccionar, ya sea a vacío o mediante extracción, se realiza a temperaturas de 20 °C a 200 °C, preferentemente de 50 °C a 160 °C y preferentemente con agitación. Tales procesos de extracción pueden llevarse a cabo también en denominadas columnas de extracción, en las que en contra de la corriente de producto se conduce una corriente de gas inerte o de vapor de agua. Preferentemente, la extracción se lleva a cabo con gases inertes en ausencia de vapor de agua.

Después de que se haya alcanzado una presión constante o, dado el caso, después de que se hayan eliminado los

constituyentes volátiles al vacío y/o la extracción, el producto bruto alcalino se somete al procedimiento de procesamiento de acuerdo con la invención. Ha resultado ser ventajoso manipular tales polioles brutos en este sentido muy en general bajo una atmósfera de gas inerte. Los gases inertes adecuados para ello son, por ejemplo, gases nobles o nitrógeno; de manera particularmente frecuente se usa nitrógeno. Al prevenir el acceso de oxígeno, se puede evitar en su mayor parte la decoloración del producto; esto se aplica en particular a temperaturas elevadas, que se aprovechan generalmente para facilitar la manipulación de los polioles de poliéster en las etapas de procesamiento por medio de la disminución de la viscosidad. Aparte de eso, también se producen considerablemente menos grupos peróxido bajo una atmósfera de gas inerte, los cuales contribuyen, con la escisión de las cadenas de poliéster, a formar productos de degradación oxidativa de bajo peso molecular adicionales, tales como, por ejemplo, acetaldehído, metanol, ácido fórmico, éster de ácido fórmico, acetona y formaldehído. Por lo tanto, pueden evitarse reducciones de calidad.

Antes de la puesta en contacto con el ácido de neutralización en la etapa (b) del procedimiento de acuerdo con la invención, el poliol bruto alcalino puede mezclarse en primer lugar con agua en condiciones de hidrólisis, mediante lo cual a partir de los grupos alcoholato metálico del poliol bruto pueden regenerarse grupos hidroxilo así como el hidróxido metálico correspondiente, como solución en el poliol bruto. Por eso, en el sentido de acuerdo con la invención, el término "poliol bruto alcalino" también comprende la forma de realización de un "poliol bruto alcalino hidrolizado". Una etapa de hidrólisis de este tipo se lleva a cabo por regla general a temperaturas de 80 - 120 °C y se usan, en este sentido, habitualmente cantidades de agua del 0,5 al 25 % en peso, preferentemente del 1 al 20 % en peso, con respecto a la cantidad de poliol bruto alcalino. La etapa de hidrólisis puede realizarse tanto por medio de mezcla en el tanque de neutralización como por medio de mezclado en línea de ambos componentes, agua y poliol bruto, por ejemplo, durante la transferencia del poliol bruto alcalino desde el reactor al tanque de neutralización. Por eso, una forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención comprende una etapa de hidrólisis entre las etapas (a) y (b). Sin embargo, una etapa de hidrólisis separada antepuesta de este tipo no es esencial para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención.

La neutralización real se realiza al ponerse en contacto, en la etapa (b) del procedimiento de acuerdo con la invención, el poliol bruto alcalino con la cantidad de ácido necesaria para la neutralización durante un período de tiempo t_1 de ≥ 5 min hasta ≤ 10 h. En una forma de realización preferente, en este sentido se mantiene un período de tiempo ("tiempo de puesta en contacto") t_1 de ≥ 5 min a ≤ 6 h. Durante la puesta en contacto puede realizarse, por ejemplo, la adición del ácido al poliol bruto a través de una tasa de dosificación constante, en la que la tasa de dosificación (cantidad de adición de ácido por unidad de tiempo) es constante durante el tiempo de puesta en contacto. Además, también hay una rampa de dosificación, en la que la tasa de dosificación cambia durante el tiempo de puesta en contacto (por ejemplo, aumenta o disminuye). Una forma de realización adicional consiste en la adición gradual de cantidades parciales de ácido dentro del tiempo de puesta en contacto. Adicionalmente, también existe la posibilidad de combinar las formas de puesta en contacto citadas. La adición del ácido al poliol bruto debería realizarse, en el caso de la variación de la velocidad de adición o en el caso de la adición gradual, de manera que el 90 % de la relación de cantidad objetivo ácido/poliol bruto no se alcance antes de 2 minutos, preferentemente no antes de 3 minutos, después del inicio de la adición. El límite superior del tiempo de puesta en contacto está predefinido generalmente por restricciones técnicas del procedimiento o económicas, puesto que un tiempo de adición de más de 10 horas habitualmente no parece factible ni ventajoso. Típicamente, en una forma de realización de la invención, el tiempo de puesta en contacto t_1 asciende de 5 min a 240 min, preferentemente de 5 min a 180 min y de manera especialmente preferente de 5 min a 150 min, así como de manera muy especialmente preferente de 5 min a 120 min. Habitualmente (i)), se realiza la puesta en contacto del poliol bruto alcalino, dado el caso, ya hidrolizado, con el ácido de neutralización al añadirse este al poliol bruto alcalino cargado inicialmente en el tanque de neutralización durante un período de tiempo de ≥ 5 min hasta ≤ 10 h. Como alternativa (ii)), por ejemplo, un porcentaje del poliol bruto dado el caso ya hidrolizado puede cargarse inicialmente en el tanque de neutralización y una mezcla del poliol residual y la cantidad de ácido necesaria para neutralizar la cantidad total del poliol bruto alcalino puede dosificarse luego en el tanque de neutralización. Una mezcla de este tipo puede elaborarse por separado en un tanque de premezcla o incluso por medio de mezclado en línea durante la transferencia de la cantidad residual dado el caso ya hidrolizada de poliol bruto alcalino en el tanque de neutralización. Al proceder según la variante de procedimiento ii), de acuerdo con la invención es crucial que el tiempo total que se requiere para la preparación de la mezcla a partir de la cantidad residual del poliol bruto alcalino y del ácido de neutralización y la dosificación de esta mezcla al porcentaje de poliol bruto ya cargado inicialmente en el tanque de neutralización ascienda a ≥ 5 min hasta ≤ 10 h. Como alternativa menos preferente (iii)), la cantidad necesaria de ácido de neutralización también puede cargarse inicialmente en el tanque de neutralización y el poliol bruto alcalino, dado el caso ya hidrolizado, puede agregarse al ácido durante un período de tiempo de ≥ 5 min hasta ≤ 10 h. Además, (iv)) también puede cargarse inicialmente un porcentaje del ácido de neutralización en el tanque de neutralización y luego puede dosificarse al tanque de neutralización una mezcla del ácido de neutralización restante y el poliol bruto alcalino. Una mezcla de este tipo puede elaborarse por separado en un tanque de premezcla o incluso por medio de mezclado en línea de la cantidad residual de ácido de neutralización y el poliol bruto alcalino dado el caso ya hidrolizado durante su transferencia al tanque de neutralización. Al proceder según la variante de procedimiento iv), de acuerdo con la invención es crucial que el tiempo total que se requiere para la preparación de la mezcla a partir de la cantidad residual del ácido de neutralización y del poliol bruto alcalino y la dosificación de esta mezcla al porcentaje de ácido de neutralización ya cargado inicialmente en el tanque de neutralización ascienda a ≥ 5 min hasta ≤ 10 h. En el caso de las variantes de realización ii - iv, durante la puesta en contacto también puede realizarse la combinación de los dos componentes (ácido y poliol bruto), por ejemplo, con

flujos de cantidad constantes, es decir, la relación de cantidad entre el ácido y el poliol bruto aumenta constantemente. Aparte de eso, la combinación de los dos componentes también puede realizarse de tal manera que el flujo de cantidad de uno de los dos componentes aumente o disminuya relativamente al flujo de cantidad del otro componente durante el tiempo de puesta en contacto. Una forma de realización adicional consiste en la adición gradual de cantidades parciales de un componente al otro dentro del tiempo de puesta en contacto. Adicionalmente, también existe la posibilidad de combinar las formas de puesta en contacto citadas. La combinación de los dos componentes debería realizarse en el caso de la variación de la relación de flujo de cantidad o en el caso de la combinación gradual de manera que el 90 % de la relación de cantidad objetivo ácido/poliol bruto no se alcance antes de 2 minutos, preferentemente no antes de 3 min. Para el procedimiento de acuerdo con la invención, se usan ácido fosfórico y ácido sulfúrico o ácido fosfórico como ácidos. La neutralización puede llevarse a cabo, por ejemplo, a temperaturas de 20 °C a 150 °C. Preferentemente, el poliol bruto alcalino y el ácido de neutralización se ponen en contacto a una temperatura de 60 a 140 °C, de manera muy especialmente preferente a una temperatura de 80 a 130 °C.

Después de la neutralización en la etapa (b) del procedimiento de acuerdo con la invención, el poliol contiene preferentemente una cantidad total de agua del 0,5 al 25 % en peso, de manera especialmente preferente del 2 al 20 % en peso, de manera muy especialmente preferente del 3 al 17 % en peso, en particular preferentemente del 4 al 15 % en peso, con respecto a la cantidad de poliol bruto alcalino, componiéndose la cantidad total de agua de la cantidad de agua usada para hidrolizar el poliol bruto alcalino y la cantidad de agua contenida en la solución ácida acuosa. Durante el procedimiento de neutralización, la mezcla resultante de poliol bruto dado el caso hidrolizado y ácido de neutralización debería entremezclarse por medio de agitación y/o traspase por bomba a través de una unidad de cizallamiento adecuada. Se recomienda llevar a cabo el entremezclado de manera que las partículas de sal que se producen puedan producir un tamaño suficiente y una morfología adecuada para la siguiente etapa de filtración y, por ejemplo, no se vean impedidas o destruidas nuevamente por un esfuerzo de cizallamiento excesivo, véase también De Lucas y col. en *Organic Process Research & Development* 1999, 3, páginas 166 - 171. En particular, son adecuados para ello agitadores dispuestos en una o varias fases o tipos de agitadores que actúan en una gran superficie por encima del nivel de llenado, por ejemplo, los denominados agitadores de bastidor, (véase, por ejemplo, *Handbuch Apparate*; editorial Vulkan, Essen, 1.^a edición (1990), páginas 188 - 208). La capacidad de mezcla específica de volumen introducida en promedio por todo el contenido del reactor cuando se mezclan el ácido y el poliol bruto y, dado el caso, cuando se separa el agua por destilación, se encuentra ventajosamente en el intervalo de 0,01 W/l a 2 W/l, preferentemente entre 0,01 W/l y 1 W/l y de manera especialmente preferente en el intervalo de 0,01 W/l a 0,7 W/l, con respecto al volumen del reactor. En el área de los propios órganos agitadores, pueden observarse entradas de potencia localmente más altas y específicas de volumen. La cantidad de sustancia de ácido de neutralización necesaria para la neutralización del catalizador alcalino se define por el grado de neutralización. Por el grado de neutralización se entiende la cantidad porcentual de equivalentes de neutralización añadidos (equivalentes de ácido efectivos) relacionada con la cantidad de sustancia que va a neutralizarse de catalizador alcalino, o con el contenido de alcoxilato del producto de adición de óxido de alquíleno. Esto se explica con más detalle en el ejemplo de los ácidos preferentes de acuerdo con la invención H₂SO₄ y H₃PO₄. Puesto que la fuerza de la segunda fase de disociación del ácido sulfúrico es suficiente para protonar los hidróxidos de metales alcalinos que se producen por hidrólisis de los grupos alcoholato activos, pueden neutralizarse 2 moles de grupos alcoholato por mol de ácido sulfúrico utilizado, así, están a disposición 2 moles de equivalentes de neutralización por mol de ácido sulfúrico utilizado. Por lo tanto, un grado de neutralización del 100 % se corresponde con la relación molar de H₂SO₄/catalizador de metal alcalino = 0,5. Por el contrario, el ácido fosfórico más débil solo puede poner a disposición un equivalente de neutralización; por eso, debe utilizarse de forma equimolar respecto a la cantidad de los grupos alcoholato que van a neutralizarse. Por lo tanto, en el caso del ácido fosfórico, un grado de neutralización del 100 % se corresponde con la relación equimolar H₃PO₄/catalizador de metal alcalino. En general, así, en el caso de la neutralización de catalizadores de metales alcalinos, por ejemplo, KOH, con un ácido S, que puede poner a disposición n mol de equivalentes de neutralización por mol, para el grado de neutralización:

$$\text{Grado de neutralización}_{\text{ácido S}} = 100 \times n \times \text{moles [ácido S]}/\text{moles de catalizador} \quad (2)$$

Consecuentemente, los grados de neutralización cuando se usa ácido sulfúrico o ácido fosfórico se calculan mediante las ecuaciones (3) y (4)

$$\text{Grado de neutralización}_{\text{ácido sulfúrico}} = 200 \times \text{moles de [H}_2\text{SO}_4]/\text{moles de catalizador} \quad (3)$$

$$\text{Grado de neutralización}_{\text{ácido fosfórico}} = 100 \times \text{moles de [H}_3\text{PO}_4]/\text{moles de catalizador} \quad (4)$$

Generalmente, se pretenden grados de neutralización entre el 90 y el 120 %, resultan preferentes grados de neutralización entre el 100 y el 115 %, resultan muy especialmente preferentes grados de neutralización entre el 102 y el 112 %.

Para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención, los ácidos de neutralización pueden utilizarse en solución acuosa. En este sentido, generalmente es irrelevante en qué concentración se utilizan las soluciones ácidas acuosas; habitualmente, pueden usarse concentraciones entre el 5 % en peso y el 70 % en peso. Las concentraciones de ácido preferentes se encuentran en el intervalo del 8 % en peso al 55 % en peso, de manera especialmente preferente del 10 % en peso al 50 % en peso. La concentración de ácido se selecciona ventajosamente de manera que pueda lograrse una precisión de dosificación suficiente con las unidades de dosificación que están a disposición.

Resulta evidente que para mantener un tiempo de puesta en contacto mínimo t_1 , el caudal mísico o volumétrico de la dosificación de ácido debe adaptarse a la concentración de ácido seleccionada. Por ejemplo, para mantener un determinado tiempo de puesta en contacto mínimo t_1 , el caudal mísico de una solución de ácido acuosa al 20 % en peso deberá ser solo la mitad del caudal mísico de una solución de ácido acuosa al 10 % en peso. En tales casos, se desaconseja la utilización de ácidos altamente concentrados, en los que hay que temer un daño al poliol de sustrato debido a concentraciones localmente altas de ácido existentes por poco tiempo, tales como, por ejemplo, cuando se utiliza ácido sulfúrico. Para controlar la cantidad de ácido dosificado así como la tasa de dosificación de ácido, generalmente se emplean combinaciones de bombas y caudalímetros mícos, por ejemplo, aquellos que funcionan según el principio de Coriolis. Los tipos de bombas particularmente adecuados son, por ejemplo, bombas con motor provisto de diafragma acopladas magnéticamente. Para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención, resulta ventajoso si la neutralización en la etapa (b) al poner en contacto el poliol bruto con el ácido de neutralización durante el período de tiempo t_1 se realiza en su mayor parte continuamente, así, con una tasa de dosificación en su mayor parte constante.

Después de la puesta en contacto del poliol bruto alcalino y el ácido neutralizante, el entremezclado de los dos componentes puede mejorarse aún más por medio de agitación y/o trasvase por bomba durante un cierto período de tiempo. En este sentido, como ya se ha mencionado en el párrafo anterior, el entremezclado debería llevarse a cabo de manera que estén garantizadas la formación y la obtención de partículas de sal en un tamaño suficiente y una morfología adecuada para la siguiente etapa de separación de la sal. La duración de dicha fase de entremezclado es variable; debería determinarse experimentalmente. Un valor de pH estable y/o un índice de acidez estable son buenos indicadores de un tiempo de entremezclado suficiente. La temperatura elegida durante el entremezclado puede elegirse en el mismo intervalo que la temperatura de neutralización.

Una vez finalizada la neutralización del poliol bruto, se ha alcanzado también un momento adecuado para la adición de antioxidantes. Muchos antioxidantes, en particular aquellos con grupos hidroxilo fenólicos, otorgan una coloración indeseable a los polioles brutos alcalinos; por eso, se añaden preferentemente solo después de que se haya realizado la neutralización.

En la mayoría de los casos, a la separación de la sal mediante filtración o sedimentación está antepuesta una etapa de destilación (c). La separación del agua puede ocurrir mediante destilación de distintas maneras. Frecuentemente, el agua se separa en primer lugar a presión normal y posteriormente al vacío, hasta que se han alcanzado los valores de presión y de temperatura en los cuales el contenido de agua residual en el poliol se encuentra dentro de los límites especificados, por ejemplo, con la combinación de una presión de 5 mbar y una temperatura de 120 °C. Una tal destilación, por ejemplo, antes de entrar en la fase de vacío, también puede interrumpirse para llevar a cabo la etapa de filtración. En el caso de esta manera de proceder, la destilación fina solamente se lleva a cabo después de la filtración. Las pequeñas cantidades de agua que quedan después de la destilación a presión normal son, por regla general, completamente solubles en los polioles, de manera que la sal ya se ha cristalizado completamente en este momento. A veces, incluso es posible una formación cuantitativa de sal completamente sin la separación del agua, por ejemplo, cuando se procesan polioles con masas molares equivalentes bajas, que son completamente miscibles con grandes cantidades de agua. En el procedimiento de procesamiento de acuerdo con la invención, también es posible fomentar la separación de la sal mediante filtración a través de adsorbentes. Resulta ventajoso añadir tales adsorbentes antes o durante la separación del agua, puesto que se ha comprobado que son especialmente eficaces si el poliol todavía presenta un cierto contenido de agua. Adsorbentes adecuados para ello son, por ejemplo, fitosilicatos (bentonita, atapulgita), tierra de diatomeas (Celite) o incluso silicatos de magnesio sintéticos tales como AMBOSOL® o BriteSorb®.

La separación de las partículas de sal se realiza preferentemente mediante filtración y puede ocurrir con la ayuda de una amplia variedad de aparatos de filtración. A escala industrial, frecuentemente se llevan a cabo las denominadas filtraciones con capa preliminar filtrante, en las que la propia torta de filtro actúa como capa filtrante eficaz. El poliol que contiene partículas de sal se hace circular entonces, por regla general, en primer lugar a través del aparato de filtración, hasta que se ha constituido una torta de filtro con un efecto de filtro de lecho profundo suficiente ("tiempo de funcionamiento de turbidez"), antes de que el producto filtrante entonces transparente se transfiera a la vasija final. Para fomentar la constitución de la torta de filtro, al poliol circulante que contiene partículas de sal también puede agregarse una pequeña cantidad de un agente auxiliar de filtración, por ejemplo, fibras de celulosa. Para llevar a cabo tales filtraciones, se utilizan frecuentemente los denominados filtros de bujía (por ejemplo, FUNDABACs®, fabricante: empresa DrM), filtros a presión de platos (por ejemplo, vendido por SeitzSchenk®, una empresa del grupo Pall®) o filtros de placas. Los procesos de filtración pueden optimizarse por medio del ajuste de los parámetros del proceso, por ejemplo, tal como una diferencia de presión suficientemente alta a través de la capa filtrante así como una viscosidad adecuada controlable a través de la temperatura. Una ventaja del método de acuerdo con la invención es que tiempos de filtración cortos contribuyen a la eficiencia de la conducción del procedimiento, puesto que se caracteriza por tiempos de funcionamiento de turbidez reducidos en comparación con los métodos convencionales. Si las filtraciones se llevan a cabo a menor escala, también pueden usarse filtros de vacío a presión sencillos equipados con una capa de filtro de lecho profundo prefabricada. En este caso, puede suprimirse la constitución de una torta de filtro que actúa como filtro de lecho profundo. En este sentido, el proceso de filtración también puede acelerarse mediante la elección de una temperatura de poliol aumentada y/o el aumento de la diferencia de presión a través de la capa de filtración. En el caso más sencillo, esto último puede efectuarse, por ejemplo, por medio de la reducción de la presión en el lado del filtrado a valores inferiores a 1 bar. Evidentemente, la separación de las sales de neutralización

formadas no está limitada a la posibilidad de la filtración, sino que puede efectuarse de acuerdo con los métodos conocidos por el experto, tales como, por ejemplo, sedimentación de partículas, centrifugación o similares. La eficacia de los procedimientos de sedimentación y de centrifugación se beneficia asimismo de las buenas cualidades de la sal accesibles según el procedimiento de acuerdo con la invención.

- 5 Para polioles estabilizados y libres de sal totalmente procesados también se recomienda la manipulación y el almacenamiento en ausencia de oxígeno. Gases inertes adecuados para ello son, por ejemplo, gases nobles, nitrógeno o dióxido de carbono; son especialmente adecuados gases nobles o nitrógeno. Al prevenir el acceso de oxígeno, se puede evitar en su mayor parte la decoloración del producto; esto se aplica en particular a temperaturas elevadas, que se aprovechan generalmente para facilitar la manipulación de los productos acabados por medio de la disminución de la viscosidad del producto. Aparte de eso, también se producen considerablemente menos grupos peróxido bajo una atmósfera de gas inerte, los cuales contribuyen, con la escisión de las cadenas de poliéter, a formar productos de degradación oxidativa de bajo peso molecular adicionales, tales como, por ejemplo, acetaldehído, metanol, ácido fórmico, éster de ácido fórmico, acetona y formaldehído. Por lo tanto, durante el almacenamiento de los productos acabados pueden minimizarse las reducciones de calidad, puede reducirse el contenido de compuestos orgánicos volátiles y molestias por olores así como pueden evitarse problemas de salud.

Los polioles procesados según el procedimiento de acuerdo con la invención presentan preferentemente contenidos de base total de menos de 100 ppm de KOH, de manera especialmente preferente de menos de 50 ppm de KOH. Los polioles preparados por medio del procedimiento de acuerdo con la invención están en su mayor parte libres de turbidez y poseen valores de turbidez bajos, preferentemente de menos de 1,5 NTU, de manera especialmente preferente de menos de 1,0 NTU. Debido a sus propiedades ventajosas, los polioles de acuerdo con la invención son especialmente apropiados como componentes de partida para la producción de materiales de poliuretano sólidos o espumados así como de elastómeros de poliuretano, puesto que a través de la alta pureza y el bajo contenido de residuos de sal o restos de catalizador básico pueden minimizarse reacciones secundarias indeseadas y/o pueden controlarse fácilmente las reactividades. Los materiales y elastómeros de poliuretano también pueden contener unidades estructurales de isocianurato, de alofanato y de biuret. Con los polioles procesados de acuerdo con la invención es posible asimismo la preparación de los denominados prepolímeros de isocianato, en cuya preparación se utilizan al menos un (poli)isocianato y al menos un poliol obtenible según el procedimiento de acuerdo con la invención, siendo la relación molar de grupos isocianato respecto a grupos hidroxilo mayor que 1, de manera que los prepolímeros resultantes contienen grupos isocianato. Los grupos isocianato de los prepolímeros pueden hacerse reaccionar en una o varias etapas con compuestos que contienen átomos de hidrógeno activos de Zerewitinoff para la producción de los productos finales reales, tales como, por ejemplo, materiales de poliuretano sólidos o espumados o elastómeros de poliuretano. De manera inversa, también es posible hacer reaccionar (poli)isocianatos y al menos un poliol procesado según el procedimiento de acuerdo con la invención de modo que la relación molar de grupos isocianato respecto a grupos hidroxilo sea menor que 1 y, por lo tanto, los prepolímeros resultantes contengan grupos hidroxilo. Los grupos hidroxilo de los prepolímeros pueden hacerse reaccionar en una o varias etapas con compuestos que contienen grupos isocianato para la producción de los productos finales reales tales como materiales de poliuretano sólidos o espumados o elastómeros de poliuretano.

Para la producción de materiales de poliuretano sólidos o espumados, así como de elastómeros de poliuretano, se mezcla al menos un poliol procesado según el procedimiento de acuerdo con la invención, dado el caso, con otros componentes reactivos con isocianato y se hace reaccionar con poliisocianatos orgánicos, dado el caso, en presencia de agentes de expansión, catalizadores y/u otros aditivos tales como, por ejemplo, estabilizadores celulares.

Ejemplos

Materias primas utilizadas:

Poliol bruto (producto de adición de óxido de alquíleno alcalino) A

45 Para los ensayos de neutralización se usó el producto de adición de óxido de alquíleno alcalino de un poliol de poliéter de cadena larga, que se obtuvo por adición catalizada por hidróxido de potasio en primer lugar de un bloque de óxido de propileno interno, luego de un bloque de óxido de etileno externo sobre propilenglicol. Con respecto a la masa total de epóxidos dosificados, se dosificó el 87 % en peso de óxido de propileno como primer bloque y el 13 % en peso de óxido de etileno como bloque final. Como catalizador se utilizaron 4550 ppm de KOH, con respecto al tamaño del lote. 50 Las muestras procesadas según las diversas variantes del proceso expuestas en las tablas 1 y 2 poseían un índice de OH de 28 mg de KOH/g.

Poliol bruto (producto de adición de óxido de alquíleno alcalino) B

55 Para los ensayos de neutralización se usó el producto de adición de óxido de alquíleno alcalino de un poliol de poliéter de cadena larga, que se obtuvo por adición catalizada por hidróxido de potasio en primer lugar de un bloque de óxido de propileno interno corto (el 7,1 % en peso, con respecto a la cantidad de todos los epóxidos dosificados), luego de un bloque mixto óxido de etileno/óxido de propileno (el 62,8 % en peso de óxido de etileno; el 20,1 % en peso de óxido de propileno, con respecto a la cantidad total de todos los epóxidos dosificados) y finalmente de un bloque de óxido de etileno puro (el 10,0 % en peso de óxido de etileno, con respecto a la cantidad de todos los epóxidos dosificados)

sobre glicerol. Como catalizador se utilizaron 4580 ppm de KOH, con respecto al tamaño del lote. Las muestras procesadas según las diversas variantes del proceso expuestas en la tabla 2 poseían un índice de OH de 37 mg de KOH/g.

Ambosol®

- 5 Silicato de magnesio preparado y precipitado sintéticamente, amorfo y coloidal.

IRGANOX® 1076:

Propionato de octadecil 3-(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxifenil) (empresa Ciba Specialty Chemicals (ahora BASF))

Filtro de lecho profundo:

Filtro de lecho profundo T 750 de la empresa Pall

10 **Descripción general del procesamiento de un poliol de poliéster por neutralización con ácido fosfórico (siempre están indicadas presiones absolutas):**

Se cargaron inicialmente 1000 g del poliol bruto A en un aparato de agitación de vidrio con condensador de reflujo y embudo de goteo y, después de haber sido evacuado 3 veces el aparato y reintroducido nitrógeno, se calentó a una temperatura de 80 °C con agitación. Después de agregar la cantidad requerida de agua destilada para lograr la cantidad total de agua indicada en la tabla 1, se neutralizó mediante la adición de una solución acuosa de ácido fosfórico en las concentraciones indicadas en la tabla 1, habiéndose ajustado los grados de neutralización indicados en la tabla 1 y habiéndose mantenido los tiempos de adición de ácido (tiempos de puesta en contacto) indicados. El poliol bruto neutralizado que contiene agua se calentó luego a reflujo a temperaturas entre 103 °C y 107 °C durante el tiempo de calentamiento indicado y después se enfrió a una temperatura de 100 °C. El condensador de reflujo se cambió por un condensador de destilación. El agua se separó por destilación durante el período de tiempo indicado (tiempo de destilación) mediante una rampa de presión a una temperatura de 100 °C; como presión final se pretendieron 100 mbar. Luego se elevó la presión a presión atmosférica por introducción de nitrógeno y, con respecto a la cantidad de poliol bruto utilizado, se añadió el 0,4 % en peso de Ambosol. Se evacuó de nuevo y se deshidrató adicionalmente a una temperatura de 110 °C hasta que se alcanzó una presión de 20 mbar. Finalmente, el producto se caldeó durante un período de tiempo de 3 horas a una temperatura de 110 °C y a una presión de 8 mbar. Después se enfrió con agitación y, a 90 °C durante la fase de enfriamiento, con respecto a la cantidad de poliol bruto utilizado, se añadió el 0,046 % en peso de IRGANOX 1076, seguido de un tiempo de mezcla por agitación de 30 min a 90 °C. Luego el producto se filtró a una temperatura de 80 °C a través de un filtro de lecho profundo en un filtro de vacío a presión sin calentar sometiéndose a una presión de nitrógeno de 3 bar y se anotó el tiempo requerido para ello (duración de filtración).

30 **Descripción general del procesamiento de un poliol de poliéster por neutralización con ácido sulfúrico (siempre están indicadas presiones absolutas -comparación)**

35 Se cargaron inicialmente 1000 g del respectivo poliol bruto (A o B) en un aparato de agitación de vidrio con condensador de reflujo y embudo de goteo y, después de haber sido evacuado 3 veces el aparato y reintroducido nitrógeno, se calentó a una temperatura de 80 °C con agitación. Después de agregar la cantidad requerida de agua destilada para lograr la cantidad total de agua indicada en la tabla 2, se neutralizó mediante la adición de una solución acuosa de ácido sulfúrico al 12 % en peso, habiéndose ajustado los grados de neutralización indicados en la tabla 2 y habiéndose mantenido los tiempos de adición de ácido (tiempos de puesta en contacto) indicados. El poliol bruto neutralizado que contiene agua se calentó luego a reflujo a una temperatura de 110 °C durante el tiempo de calentamiento indicado y después se enfrió a una temperatura de 100 °C. El condensador de reflujo se cambió por un condensador de destilación. El agua se separó por destilación durante el período de tiempo indicado (tiempo de destilación) mediante una rampa de presión a una temperatura de 100 °C; como presión final se pretendieron 100 mbar. Despues se aumentó la temperatura a 110 °C y se deshidrató adicionalmente hasta que se alcanzó una presión de 20 mbar. Finalmente, el producto se caldeó durante un período de tiempo de 3 horas a una temperatura de 110 °C y a una presión de 8 mbar. Despues se enfrió con agitación y, a una temperatura de 90 °C durante la fase de enfriamiento, con respecto a la cantidad de poliol bruto utilizado, se añadió el 0,046 % en peso de IRGANOX 1076, seguido de un tiempo de mezcla por agitación de 30 min a 90 °C. Luego el producto se filtró a una temperatura de 80 °C a través de un filtro de lecho profundo en un filtro de vacío a presión sin calentar sometiéndose a una presión de nitrógeno de 3 bar y se anotó el tiempo requerido para ello (duración de filtración).

40 50 **Métodos de medición y de determinación:**

Índice de OH

La determinación de los índices de OH se realizó de acuerdo con la especificación de la norma DIN 53240.

Determinación del contenido de base total

La determinación del contenido de base total se realizó de acuerdo con la especificación de la norma DIN ISO 3771

mediante titulación potenciométrica con ácido perclórico en ácido acético glacial en condiciones anhidras.

Determinación de la turbidez

La determinación de los valores de turbidez se realizó de acuerdo con el procedimiento 180.1 de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos USEPA (*United States Environmental Protection Agency*). Las unidades de medida son NTU (*nephelometric turbidity units*, unidades nefelométricas de turbidez).

Determinación del contenido de potasio

La determinación del contenido de potasio se realizó de acuerdo con la norma DIN EN 14109 mediante espectrometría de absorción atómica.

Los resultados de los ensayos para neutralizar los polioles brutos A y B con diferentes ácidos de neutralización están resumidos en las tablas 1 y 2:

Tabla 1: Ensayos de neutralización con ácido fosfórico; todos los ensayos se llevaron a cabo con polial bruto A

Ejemplo	Cantidad total de agua [% en peso con respecto al polial bruto] ^a	Tiempo de adición de ácido ("Tiempo de puesta en contacto") [min]	Grado de neutralidad [%]	Concentración de ácido [% en peso en agua]	Tiempo de calentamiento a temperatura de refljo [min]	Tiempo de destilación a 100 °C [min]	Duración de filtración [min]	Contenido de base total [ppm KOH]	Turbidez [NTU]	Potasio [ppm]
1 (inv.)	15	40	105	50	120	100	18	8	1	0.31
2 (inv.)	15	20	105	18	120	50	42	2	0.334	0.1
3 (inv.)	15	20	105	18	240	100	13	2	0.3	0.1
4 (inv.)	10	21	105	18	240	100	10	2	0.36	0.1
5 (inv.)	10	6	105	18	240	107	9	3	0.22	0.1
6 (inv.)	15	22	105	18	120	104	10	3	0.4	0.1
7 (inv.)	15	40	102	50	120	100	9	3	0.31	0.1
8 (inv.)	15	40	107	18	120	100	14	3	0.27	0.1
9 (inv.)	15	43	105	18	120	114	10	5	0.42	0.1
10 (inv.)	15	40	107	50	120	100	19	9	0.69	4
11 (comp.)	10	1	105	18	240	105	64	497	47,5	240
12 (comp.)	10	1	105	18	120	115	50	703	79,7	320
13 (comp.)	15	1	105	18	120	105	24	1585	284	690
14 (comp.)	5	1	105	18	120	100	16	2464	500	1000

^a Suma de la cantidad de agua de hidrolisis y la cantidad de agua introducida mediante la dosificación del ácido

Tabla 2: Ensayos de neutralización con ácido sulfúrico (Comparación)

		Cantidad total de agua (% en peso con respecto al polvo bruto)*	Tiempo de adición de ácido ("Tiempo de puesta en contacto") [min]	Grado de calentamiento a temperatura de enfriamiento [min]	Tiempo de desglaciación a 100 °C [min]	Cantidad de base total [mm KClH]	Consumido de base total [mm KClH]	Turbidez Prelim. [NTU]	Turbidez Prelim. [NTU]
Ejemplo	Peso bruto	A	4.1	40	105	120	66	7.5	1
15 (emp.)	A	4.1	40	105	5	72	14.3	5.6	0.17
16 (emp.)	A	4.1	40	105	5	46	46	11	28
17 (emp.)	B	8.1	41	105	5	102	10	0	63
18 (emp.)	B	3	43	102	5	46	46	0	63

* Suma de la cantidad de agua de hidrólisis y la cantidad de agua introducida mediante la titerificación del ácido.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de polioles que contienen unidades de oxialquíleno, que comprende las siguientes etapas:

- 5 (a) adición de un compuesto de óxido de alquíleno a un compuesto iniciador con al menos un átomo de hidrógeno activo de Zerewitinoff en presencia de un catalizador básico, obteniéndose un poliol bruto alcalino,
 (b) neutralización posterior del poliol bruto alcalino al poner en contacto un ácido con el poliol bruto alcalino durante un período de tiempo t_1 ,
 (c) dado el caso, separación del agua,
 (d) separación de las sales de neutralización formadas,

10 **caracterizado porque**

en la etapa (b) se mantiene un período de tiempo definido $t_1 \geq 5$ min hasta ≤ 10 h (tiempo de puesta en contacto) para poner en contacto el poliol bruto alcalino con la cantidad de ácido necesaria para la neutralización, entendiéndose por poner en contacto el aumento de la relación cuantitativa entre el ácido y el poliol bruto alcalino durante la combinación de los dos componentes hasta que se ha alcanzado la relación objetivo de ácido/poliol bruto, y en el que se usa ácido fosfórico o ácido fosfórico y ácido sulfúrico como ácido

15 2. Procedimiento para la preparación de polioles de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el catalizador básico en la etapa (a) se selecciona de al menos un catalizador del grupo que consta de hidruros de metales alcalinos, carboxilatos de metales alcalinos, hidróxidos de metales alcalinos y alcoxilatos de metales alcalinos.

20 3. Procedimiento para la preparación de polioles de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que se usa ácido fosfórico o ácido fosfórico y ácido sulfúrico como solución acuosa en una concentración del 5 al 70 % en peso.

25 4. Procedimiento para la preparación de polioles de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el procedimiento comprende una etapa de hidrólisis entre las etapas (a) y (b).

30 5. Procedimiento para la preparación de polioles de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el poliol, después de la neutralización en la etapa (b), contiene una cantidad total de agua del 0,5 al 25 % en peso, con respecto a la cantidad de poliol bruto alcalino.

35 6. Procedimiento para la preparación de polioles de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la neutralización en la etapa (b) se lleva a cabo a una temperatura de 20 a 150 °C, en particular de 80 a 130 °C.

40 7. Procedimiento para la preparación de polioles de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que, con la adición del ácido en la etapa (b), se mantiene un grado de neutralización del 90 al 120 %, en particular del 102 al 112 %.

45 8. Procedimiento para la preparación de polioles de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el contenido de unidades de oxietileno en el poliol bruto alcalino, con respecto a la masa total de los elementos constituyentes monoméricos, asciende a ≥ 5 % en peso.

50 9. Procedimiento para la preparación de polioles de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la separación de las sales de neutralización formadas se logra mediante filtración.

55 10. Procedimiento para el procesamiento de polioles brutos alcalinos, que se han preparado por medio de la adición de un compuesto de óxido de alquíleno a un compuesto iniciador con al menos un átomo de hidrógeno activo de Zerewitinoff en presencia de un catalizador básico, que comprende las etapas:

- 60 (b) neutralización del poliol bruto alcalino al poner en contacto un ácido con el poliol bruto alcalino durante un período de tiempo t_1 ,
 (c) dado el caso, separación del agua,
 (d) separación de las sales de neutralización formadas,

65 **caracterizado porque**

en la etapa (b) se mantiene un período de tiempo definido $t_1 \geq 5$ min hasta ≤ 10 h para poner en contacto el poliol bruto alcalino con la cantidad de ácido necesaria para la neutralización, en el que por poner en contacto se entiende el aumento de la relación de cantidad entre el ácido y el poliol bruto alcalino durante la combinación de los dos componentes hasta que se haya alcanzado la relación objetivo de ácido/poliol bruto, y en el que se usa ácido fosfórico o ácido fosfórico y ácido sulfúrico como ácido.